

1

明 細 書

電解質組成物、これを用いた光電変換素子および色素増感太陽電池

技術分野

本願は、以下に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する：2003年7月23日に出願された特願第2003-200626号、2003年10月6日に出願された特願第2003-347193号、2004年3月22日に出願された特願第2004-82934号；2003年7月14日に提出された特願第2003-196561号、2003年7月23日に出願された特願第2003-200629号；2004年3月22日に出願された特願第2004-82586号。

本発明は、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いられる電解質組成物およびこれを用いた光電変換素子に関する。

背景技術

色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェルらにより開発されたものであり、変換効率が高く、製造コストが安い等の利点を持ち、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている（例えば、日本国特許第2664194号公報、日本国特開2001-160427号公報、ミカエル・グレッツェル（M. Graetzel）ら、ネイチャー（Nature）誌、（英国）、1991年、第737号、p. 353参照）。

色素増感太陽電池の概略構成は、透明な導電性の電極基板の上に、二酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子（ナノ粒子）からなり、光増感色素が担持された多孔質膜を有する作用極と、この作用極に対向して設けられた対極とを備え、これら作用極と対極との間に、酸化還元対を含有する電解質が充填されたものである。この種の色素増感太陽電池は、太陽光などの入射光を吸収した光増感色素により酸化物半導体微粒子が増感され、作用極と対極との間に起電力が生じることにより、光エネルギーを電力に変換する光電変換素子として機能する。

2

電解質としては、 I^-/I_3^- などの酸化還元対をアセトニトリル等の有機溶媒に溶解させた電解液を用いることが一般的である。この他、不揮発性のイオン性液体を用いた構成、液状の電解質を適当なゲル化剤でゲル化させ、擬固体化した構成、p型半導体などの固体半導体を用いた構成などが知られている。

イオン性液体は、常温熔融性塩ともよばれ、室温付近を含む広い温度範囲において安定な液体として存在し、陽イオンおよび陰イオンからなる塩である。イオン性液体は、蒸気圧が極めて低く、室温では実質的に殆ど蒸発しないので、一般的な有機溶媒のように揮発や引火の心配がないことから、揮発によるセル特性の低下を解決する方法として提案されている（例えば、エヌ・パパゲオルギウ（N. Papageorgiou）ら、ジャーナル・オブ・ジ・エレクトロケミカル・ソサエティ（J. Electrochem. Soc.）、（米国）、1996年、第143（10）号、p. 3099参照）。

また、電解質として、電解液（液状）を用いた場合、製造工程やセル破損時に、電解液が露出して漏れ出す（液漏れ）おそれがある。液漏れ対策として、適当なゲル化剤を添加することも試みられている（例えば、日本国特開2002-184478号公報）。

しかしながら、イオン性液体は、アセトニトリル等の有機溶媒に溶解させた電解液に比べて、電気抵抗が高いという問題がある。

また、従来のゲル状電解質に用いられたゲル化剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体、アミノ酸誘導体などがある。しかしながら、これらのゲル化剤は、電気抵抗が非常に高い電気絶縁体であるため、ゲル化剤を添加しない場合に比べて、光電変換素子の変換効率が著しく低くなるという問題がある。

発明の開示

従って、本発明の課題は、光電変換素子の変換効率が液状電解質（電解液）と比べて遜色ない電解質組成物、これを用いた光電変換素子および色素増感太陽電池を提供することである。

前記課題を解決するため、本発明の第1態様は、イオン性液体と導電性粒子とを主たる成分として含むことを特徴とする電解質組成物を提供する。この電解質組成物は、好ましくはゲル状となっている。

この電解質組成物において、前記導電性粒子の含有量は、イオン性液体に対し、0.05質量%以上10質量%以下とすることが好ましい。前記導電性粒子の含有量は、さらに好ましくは、電解質組成物全量に対し、0.05質量%以上10質量%以下とすることが好ましい。

前記導電性粒子としては、例えば、カーボンを主体とする物質を用いることができる。このような導電性粒子としては、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、およびカーボンブラックからなる群から選択されるいずれか一種または複数種の混合物が挙げられる。カーボンナノチューブとしては、単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブのいずれかもしくはこれらの混合物が挙げられる。

また、本発明の第1態様は、電解質として、前記電解質組成物を含むことを特徴とする光電変換素子を提供する。

さらに、本発明の第1態様は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを具備し、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする光電変換素子を提供する。

さらに、本発明の第1態様は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを具備し、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池を提供する。

前記目的を達成するため、本発明の第2態様は、イオン性液体(A)と酸化物半導体粒子(B)とを含むことを特徴とする電解質組成物を提供する。この電解質組成物は、導電性粒子(C)を含んでいてもよい。

本発明の第2態様の電解質組成物は、好ましくはゲル状となっている。

本発明の第2態様の電解質組成物において、前記酸化物半導体粒子(B)は、 TiO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 ZnO 、ITO、 BaTiO_3 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3

ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 La_2O_3 、 SrTiO_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、および Al_2O_3 からなる群から選択される1種または2種以上の混合物であることが好ましい。前記 TiO_2 は、酸化チタンナノチューブまたは酸化チタンナノ粒子のいずれかもしくはこれらの混合物であることが好ましい。

また前記導電性粒子は、カーボンを主体とする物質からなることが好ましい。さらに前記カーボンを主体とする物質は、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、およびカーボンブラックからなる群から選択される1種または2種以上の混合物であることが好ましい。また前記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブのいずれかもしくはこれらの混合物であることが好ましい。

本発明の第2態様の電解質組成物において、前記導電性粒子(C)を含まない場合、前記酸化物半導体粒子(B)の配合量は電解質組成物全量に対し0.05質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

また前記導電性粒子(C)を含む場合、前記酸化物半導体粒子(B)と導電性粒子(C)との合計配合量が電解質組成物全量に対し0.05質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

本発明の第2態様の電解質組成物において、前記導電性粒子(C)を含まない場合、前記酸化物半導体粒子(B)の配合量がイオン性液体(A)に対し0.05質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

また前記導電性粒子(C)を含む場合、前記酸化物半導体粒子(B)と導電性粒子(C)との合計配合量がイオン性液体(A)に対し0.05質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

また本発明の第2態様は、電解質として前記電解質組成物を含むことを特徴とする光電変換素子を提供する。

さらに本発明の第2態様は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする光電変換素子を提供する。

また本発明の第2態様は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上

に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池を提供する。

本発明の第2態様によれば、イオン性液体をゲル化して、導電性の高いゲル状電解質を得ることができる。このような電解質組成物を光電変換素子の電解質として用いることにより、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、電解質組成物の性状がゲル状であり、流動性に乏しいので、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性、耐久性、取扱い性などに優れたものとなる。

前記課題を解決するため、本発明の第3態様は、イオン性液体(A)と、絶縁体粒子(C)とを含むことを特徴とする電解質組成物を提供する。

この電解質組成物は、好ましくはゲル状となっている。

本発明の第3態様の電解質組成物において、前記絶縁体粒子(C)は、ダイヤモンド、および窒化ホウ素からなる群から選択される1種または2種以上の混合物であることが好ましい。

本発明の第3態様の電解質組成物において、前記絶縁体粒子(C)の配合量は、電解質組成物全量に対し0.05質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

また本発明の第3態様は、電解質として前記電解質組成物を含むことを特徴とする光電変換素子を提供する。

さらに本発明の第3態様は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする光電変換素子を提供する。

また本発明の第3態様は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池を提供する。

本発明の第3態様によれば、イオン性液体をゲル化して、導電性の高いゲル状

6

電解質を得ることができる。このような電解質組成物を光電変換素子の電解質として用いることにより、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、電解質組成物の性状がゲル状であり、流動性に乏しいので、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性、耐久性、取扱い性などに優れたものとなる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の光電変換素子の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について説明する。ただし、本発明は以下の各実施形態に限定されるものではなく、例えばこれら実施形態の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

(第1実施形態)

以下、本発明の第1実施形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。

本発明の第1実施形態の電解質組成物は、イオン性液体と導電性粒子とを主たる成分として含有する。

本発明の第1実施形態の電解質組成物は、第1の必須成分としてイオン性液体を含有する。

イオン性液体としては、特に限定されるものではないが、室温で液体であり、四級化された窒素原子を有する化合物をカチオンとした常温熔融性塩が例示される。常温熔融性塩のカチオンとしては、四級化イミダゾリウム誘導体、四級化ピリジニウム誘導体、四級化アンモニウム誘導体などが挙げられる。常温熔融性塩のアニオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-]$ 、ヨウ化物イオンなどが挙げられる。

イオン性液体の具体例としては、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはビストリフルオロメチルスルホニルイミドイオン等からなる塩類を挙げることができる。

本発明の第1実施形態の電解質組成物は、第2の必須成分として、導電性粒子

を含有する。

導電性粒子としては、良導体や半導体など、導電性を有する粒子が用いられる。導電性粒子の比抵抗の範囲は、好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、より好ましくは、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

導電性粒子における物質の種類や粒子サイズ等は特に限定されるものではないが、イオン性液体を主体とする電解液との混和性に優れ、該電解液をゲル化するようなものが用いられる。ここで、内径 15 mm、深さ 10 cm の円筒状ガラス管の中に 10 cc の電解質を入れ、室温 (23℃) にてガラス管を逆さにして放置したときに、15 分後に全ての電解質が下まで落下しなければ、この電解質はゲルであると定義する。また、電解質組成物中で酸化皮膜 (絶縁皮膜) 等を形成して導電性を低下させてしまうことがなく、該電解質組成物に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。特に、電解質組成物がヨウ素/ヨウ化物イオンや臭素/臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合でも、酸化反応による劣化を生じないものが好ましい。

このような導電性粒子としては、カーボンを主体とする物質からなるものが挙げられ、具体例としては、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、カーボンブラックなどの粒子が例示できる。これらの物質の製造方法はいずれも公知であり、また、市販品を用いることもできる。

カーボンナノチューブは、グラフェンシートが円筒形状または円錐台形状に形成された筒状構造を有する。詳しくは、グラフェンシートが 1 層である単層カーボンナノチューブ (SWCNT: single-wall carbon nanotubes) や、グラフェンシートが多層 (2 層以上) である多層カーボンナノチューブ (MWCNT: multi-wall carbon nanotubes) などがある。

これらの物質は、酸化還元対に使用されうるヨウ素や臭素等の酸化剤に対する安定性に優れ、本発明の電解質組成物における導電性粒子として、好適に使用できる。

上記導電性粒子は、1 種類を単独で使用してもよく、また、複数種類を複合して用いることもできる。

上記粒子の好適なサイズとしては、単層カーボンナノチューブの場合、直径が

約0.5 nm～10 nm、長さが約10 nm～1 μmのものが好ましい。多層カーボンナノチューブの場合、直径が約1 nm～100 nm、長さが約50 nm～50 μmのものが好ましい。カーボンファイバーの場合、直径が約50 nm～1 μm、長さが約1 μm～100 μmのものが好ましい。カーボンブラックの場合、粒径が約1 nm～500 nmのものが好ましい。

前記導電性粒子の含有量は、イオン性液体に対し、0.05質量%以上10質量%以下とすることが好ましい。導電性粒子の含有量は、さらに好ましくは、電解質組成物全量に対して、0.05質量%以上10質量%以下の範囲内であることが好ましい。これにより、イオン性液体を含む電解液をゲル化させることができ、製造工程やセル破損時に、電解質組成物が露出しても液漏れするおそれがない。

導電性粒子の含有量が電解質組成物全量に対して0.05質量%未満では、イオン性液体を含む電解液がゲル化せず、破損時などに液漏れ等のおそれがある。導電性粒子の含有量が電解質組成物全量に対して10質量%を超えると、導電性粒子がイオン性液体を含む電解液をすべて吸収してしまい、電解質として機能しなくなるおそれがある。前記導電性粒子のより好ましい含有量は、電解質組成物全量に対して、1質量%程度である。

本発明の第1実施形態の電解質組成物には、必須の成分ではないが、酸化還元対（レドックス対）を添加することができる。酸化還元対は、電解質組成物が色素増感太陽電池などに適用される場合、添加することが好ましい。

酸化還元対としては、特に限定されることなく、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどのペアを添加して得ることができる。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独または複合して用いることができる。

酸化還元対を溶解するための有機溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

本発明の第1実施形態の電解質組成物には、必要に応じて、tert-ブチルピリジンなどの各種添加物を、電解質組成物の性状や特性を損ねない範囲内で添加す

ることができる。

上記成分から本発明の電解質組成物を製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、まず、イオン性液体に酸化還元対などの添加物を添加して電解液を得たのち、この電解液に上記導電性粒子を均一に混合する方法がある。電解液と導電性粒子との混合には、公知の適当な攪拌装置、混合装置、遠心分離機などを用いることができる。ゲル状の電解質組成物を得る場合には、導電性粒子を、電解液のゲル化に適した前記の含有量にて混合すればよい。

本発明の第1実施形態の電解質組成物は、例えば色素増感太陽電池などの光電変換素子に好ましく用いることができる。

本発明の第1実施形態の電解質組成物では、導電性粒子も電荷移動の役割を担うことができるので、イオン性液体に比べて電気抵抗が低く、得られた電解質組成物の導電性が良好である。この結果、イオン性液体を電解質として用いた場合に比べて、光電変換素子等の変換効率を向上することができる。

さらに、本発明の第1実施形態の電解質組成物がゲル状となった場合、下記のような優れた効果を発揮する。

従来のゲル状電解質で用いられたポリマーなどのゲル化剤の場合、電気抵抗が高く、ゲル化すると電解質の導電性が低下して光電変換素子の光電変換特性が悪くなる問題があった。これに対して、本発明の電解質組成物では、導電性粒子も電荷移動の役割を担うことができ、電解液が導電性粒子によりゲル化されているので、ゲル化により得られたゲル状電解質組成物の導電性が良好であり、液状電解質を用いた場合と比べても遜色のない光電変換特性が得られる。また、ゲル状であるので、製造工程やセル破損時などで電解質組成物が露出しても漏れ出す(液漏れ)おそれがなく、生産性や取扱い性に優れる。

次に、本発明の第1実施形態の電解質組成物を用いた光電変換素子について説明する。図1は、本発明の光電変換素子の一実施の形態として、色素増感太陽電池の概略構成例を示す断面図である。

この色素増感太陽電池1は、透明電極基板2上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔質膜5を有する作用極6と、この作用極6に対向して設けられた対極8とを備えている。そして、

これらの作用極 6 と対極 8 との間には、上記電解質組成物からなる電解質層 7 が形成されている。

透明電極基板 2 は、ガラス板やプラスチックシートなどの透明基材 4 の上に、導電材料からなる導電層 3 を形成したものである。

透明基材 4 の材料としては、用途上、光透過性の高いものが好ましく、ガラスの他、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルスルホン (PES) などの透明プラスチックシート、酸化チタン、アルミナなどのセラミックスの研磨板などを用いることができる。

導電層 3 としては、透明電極基板 2 の光透過率の観点から、スズ添加酸化インジウム (ITO)、酸化スズ (SnO_2)、フッ素添加酸化スズ (FTO) などの透明な酸化物半導体を単独で、もしくは複数種類を複合化して用いることが好ましい。しかしながら、特にこれらに限定されるものではなく、光透過率および導電性の観点で、使用目的に適合する適当な材料を選択して用いればよい。また、酸化物半導体多孔質膜 5 や電解質層 7 からの集電効率を向上するため、透明電極基板 2 の光透過率を著しく損ねない範囲の面積率で、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどからなる金属配線層を併用してもよい。金属配線層を用いる場合、格子状、縞状、櫛状などのパターンとして、透明電極基板 2 になるべく均一に光が透過するように配設するとよい。

導電層 3 を形成する方法としては、導電層 3 の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、ITO などの酸化物半導体から導電層 3 を形成する場合、スパッタ法、CVD 法、SPD 法 (スプレー熱分解堆積法)、蒸着法などの薄膜形成法が挙げられる。そして、光透過性と導電性を考慮して、通常、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 程度の膜厚に形成される。

酸化物半導体多孔質膜 5 は、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化タングステン (WO_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5) などの 1 種または 2 種以上を複合させた平均粒径 $1 \sim 1000\ \text{nm}$ の酸化物半導体微粒子を主成分とし、厚さが $0.5 \sim 50\ \mu\text{m}$ 程度の多孔質の薄膜である。

酸化物半導体多孔質膜 5 を形成する方法としては、例えば、市販の酸化物半導

体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルーゲル法により調整できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピンコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布するほか、コロイド溶液中に電極基板 2 を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板 2 上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用することができる。

酸化物半導体多孔質膜 5 に担持される増感色素は、特に制限されるものではなく、例えば、ピペリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリンなどの有機色素などから、用途や酸化物半導体多孔質膜の材料に応じて適宜選択して用いることができる。

対極 8 としては、例えば、ガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、ITO や FTO 等の導電性酸化物半導体からなる薄膜を形成したもの、あるいは、基板上に、金、白金、炭素系材料などの導電性材料を蒸着、塗布などすることにより電極を形成したものをを用いることができる。また、ITO や FTO 等の導電性酸化物半導体の薄膜上に白金、カーボンなどの層を形成したものとすることもできる。

このような対極 8 を作製する方法としては、例えば、塩化白金酸の塗布後に熱処理することにより、白金層を形成する方法が挙げられる。または、蒸着法やスパッタ法によって電極を基板上に形成する方法でもよい。

前記電解質組成物からなる電解質層 7 を作用極 6 の上に形成する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、前記電解質組成物を作用極 6 上に少量ずつ滴下する方法が挙げられる。これにより、電解質組成物を作用極 6 上にキャストしたときに、電解質組成物を酸化物半導体多孔質膜 5 の空隙中に良好に浸透させて充填することができる。

以上のようにして得られる本発明の光電変換素子は、電解質組成物の性状がゲ

ル状であるので、揮発性や流動性が乏しく、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いたときに、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がなく、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、容器の隙間などからの電解質の漏出や、光電変換素子の破損時の散乱などが抑制され、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性や耐久性等に優れたものとなる。

以下、本発明の第1実施形態の実施例について説明する。

<電解質組成物の調製>

イオン性液体として、1-エチルー3-メチルイミダゾリウム-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを用い、このイオン性液体に適量のヨウ素およびヨウ化リチウムと4-tert-ブチルピリジン適量を溶解させることにより、酸化還元対としてヨウ素/ヨウ化物イオンを含有する電解液を調製した。

上記電解液に導電性粒子として、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、カーボンブラックのいずれかを、電解質組成物全量に対して1質量%の比で混合し、遠心分離することにより、イオン性液体を含む電解質組成物がゲル化された実施例A-1～10の電解質組成物を得た。なお、この際、イオン性液体に対する導電性粒子の配合量は、約1.25質量%である。

<実施例A1-1～5, A2, A3に係る光電変換素子の作製>

透明電極基板として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用い、この透明電極基板2のFTO膜(導電層)側の表面に、平均粒径20nmの酸化チタンのスラリー状分散水溶液を塗布し、乾燥後、450℃にて1時間加熱処理することにより、厚さ7μmの酸化物半導体多孔質膜を形成した。さらに、ルテニウムビピリジン錯体(N3色素)のエタノール溶液中に1晩浸漬して色素を担持させ、作用極を作製した。また、対極として、白金からなる電極層をスパッタ法により設けたFTOガラス電極基板を用意した。

電解質層を作用極上に形成するため、ゲル化した前記電解質組成物を、作用極の酸化物半導体多孔質膜上に少量ずつ滴下し、さらに前記対極を強く押しつけながら重ね合わせ、対極と電解質層とを接合した。以上の手順により、実施例A1-1～5, A2, A3の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

＜比較例 A 1 に係る試験セルの作製＞

作用極および対極としては、上記実施例 A 1-1～5, A 2, A 3 に係る試験セルと同様なものを用いた。電解質となる電解液としては、酸化還元対としてヨウ素／ヨウ化物イオンを含有するイオン性液体〔1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド〕を調製して用いた。この電解液は、導電性粒子が添加されていないこと以外、実施例 A 1-1～5, A 2, A 3 の試験セルの電解質組成物の調製に用いた電解液と同じものである。

作用極と対極とを向かい合わせて、その間に前記電解液を注入して電解質層を形成し、比較例 A 1 の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

＜比較例 A 2 に係る試験セルの作製＞

作用極および対極としては、上記実施例 A 1-1～5, A 2, A 3 に係る試験セルと同様なものを用いた。電解質となる電解液としては、四級化イミダゾリウム-ヨウ化物、ヨウ化リチウム、ヨウ素、4-tert-ブチルピリジンを含有するアセトニトリル溶液を調製して用いた。

作用極と対極とを向かい合わせて、その間に前記電解液を注入して電解質層を形成し、比較例 A 2 の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

＜試験セルの光電変換特性＞

上記のそれぞれの試験セルの光電変換特性を測定した。それぞれの試験セルについて、変換効率を表 1 に示す。表 1 において、SWCNT/MWCNT は、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）と多層カーボンナノチューブ（MWCNT）との比を表す。

表 1

	導電性粒子	SWCNT/MWCNT	性状	変換効率 [%]
実施例 A1-1	カーボンナノチューブ	100%/0%	ゲル状	4.4
実施例 A1-2	カーボンナノチューブ	80%/20%	ゲル状	4.4
実施例 A1-3	カーボンナノチューブ	50%/50%	ゲル状	4.5
実施例 A1-4	カーボンナノチューブ	20%/80%	ゲル状	4.3
実施例 A1-5	カーボンナノチューブ	0%/100%	ゲル状	4.7
実施例 A2	カーボンファイバー	—	ゲル状	4.4
実施例 A3	カーボンブラック	—	ゲル状	4.3
比較例 A1	なし	—	液状	4.1
比較例 A2	なし（アセトニトリル溶液）	—	液状	5.5

上記結果に示すように、実施例A 1-1～5, A 2, A 3の試験セルによれば、電解質の性状がゲル状でありながら、液状電解質（電解液）を用いた場合と遜色のない、高い変換効率を得られた。例えば日本国特開2002-184478号公報に電解質をゲル化した場合の光電変換素子の初期の変換効率が2.0%と記載されているように、従来、ゲル化した電解質を用いると、電解液を用いた場合に比べて変換効率が著しく低くなっていたが、本発明ではそのようなことは起こらなかった。従って、導電性粒子を用いて電解液（イオン性液体等）をゲル化したことによる効果は明らかである。

本発明の第1実施形態によれば、イオン性液体の性質を改善して、導電性がより優れた電解質を得ることができる。また、イオン性液体を含有する電解質組成物をゲル化して、導電性の高いゲル状電解質を得ることができる。

このような電解質組成物を光電変換素子の電解質として用いることにより、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、電解質組成物の性状がゲル状である場合、流動性に乏しいので、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性、耐久性、取扱い性などに優れたものとなる。

（第2実施形態）

以下、本発明の第2実施形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。

本発明の第2実施形態の電解質組成物は、イオン性液体（A）と酸化物半導体粒子（B）とを含むか、あるいはイオン性液体（A）と酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを含んでいる。また好ましい実施形態において、本発明の電解質組成物は、ゲル状となっている。ここで、内径15mm、深さ10cmの円筒状ガラス管の中に10ccの電解質を入れ、室温（23℃）にてガラス管を逆さにして放置したときに、15分後に全ての電解質が下まで落下しなければ、この電解質はゲルであると定義する。

本発明の第2実施形態の電解質組成物は、第1の必須成分としてイオン性液体（A）を含んでいる。

イオン性液体（A）としては、特に限定されるものではないが、室温で液体であり、四級化された窒素原子を有する化合物をカチオンとした常温熔融性塩が例

示される。常温溶融性塩のカチオンとしては、四級化イミダゾリウム誘導体、四級化ピリジニウム誘導体、四級化ピロリジニウム誘導体、四級化アンモニウム誘導体などが挙げられる。

四級化イミダゾリウム系カチオンとしては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウム、1-エチル-3-ヘキシルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムなどの1, 3-ジアルキルイミダゾリウムが例示できる。四級化ピリジニウム系カチオンとしては、例えば、N-ブチルピリジニウムなどのN-アルキルピリジニウムが例示できる。四級化ピロリジニウム系カチオンとしては、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、N-メチル-N-ブチルピロリジニウムなどのN, N-ジアルキルピロリジニウムが例示できる。

常温溶融性塩のアニオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-]$ 、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、ジシアノアミド (dicyanamide) などが挙げられる。

イオン性液体 (A) の具体例としては、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはビストリフルオロメチルスルホニルイミドイオン、ジシアノアミドイオン等からなる塩類を挙げることができる。

本発明の第2実施形態の電解質組成物は、第2の必須成分として、酸化物半導体粒子 (B) を含んでいる。

酸化物半導体粒子 (B) における物質の種類や粒子サイズ等は特に限定されるものではないが、イオン性液体を主体とする電解液との混和性に優れ、該電解液をゲル化するようなものが用いられる。また、電解質組成物中で導電性を低下させてしまうことがなく、該電解質組成物に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。

特に、電解質組成物がヨウ素/ヨウ化物イオンや臭素/臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合でも、酸化反応による劣化を生じないものが好ましい。

このような酸化物半導体粒子 (B) としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 ITO 、 BaTiO_3 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 La_2O_3 、 SrTiO_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、および Al_2O_3

からなる群から選択される1種または2種以上の混合物が好ましい。ここで、ITOは、スズ添加酸化インジウムである。前記酸化物半導体粒子(B)に適用される酸化物半導体は、不純物がドーピングされたものや複合酸化物などであってもよい。

酸化物半導体粒子(B)としては、特に二酸化チタン微粒子(ナノ粒子またはナノチューブ)が特に好ましい。

酸化物半導体粒子(B)の平均粒径は、2 nm～1000 nm程度が好ましい。二酸化チタンナノ粒子の平均粒径は、1 nm～1 μm程度が好ましい。

二酸化チタンナノチューブは、直径が約5 nm～20 nm、長さが約10 nm～10 μmのチューブ状の酸化チタンである。

本発明の第2実施形態の電解質組成物は、任意成分として導電性粒子(C)を配合することができる。

導電性粒子(C)としては、良導体や半導体など、導電性を有する粒子が用いられる。

導電性粒子の比抵抗の範囲は、好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、より好ましくは、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

導電性粒子(C)における物質の種類や粒子サイズ等は特に限定されるものではないが、イオン性液体を主体とする電解液との混和性に優れ、該電解液をゲル化するようなものが用いられる。また、電解質組成物中で酸化皮膜(絶縁皮膜)等を形成して導電性を低下させてしまうことがなく、該電解質組成物に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。特に、電解質組成物がヨウ素/ヨウ化物イオンや臭素/臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合でも、酸化反応による劣化を生じないものが好ましい。

このような導電性粒子(C)としては、カーบอนを主体とする物質からなるものが挙げられ、具体例としては、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、カーボンブラックなどの粒子が例示できる。これらの物質の製造方法はいずれも公知であり、また、市販品を用いることもできる。

カーボンナノチューブは、グラフェンシートが円筒形状または円錐台形状に形成された筒状構造を有する。詳しくは、グラフェンシートが1層である単層カー

ボンナノチューブ (SWCNT : single-wall carbon nanotubes) や、グラフェンシートが多層 (2層以上) である多層カーボンナノチューブ (MWCNT : multi-wall carbon nanotubes) などがある。

これらの物質は、酸化還元対に使用し得るヨウ素や臭素等の酸化剤に対する安定性に優れ、本発明の電解質組成物における導電性粒子 (C) として、好適に使用できる。

前記導電性粒子 (C) は、1種類を単独で使用してもよく、また、複数種類を複合して用いることもできる。

前記各粒子の好適なサイズとしては、単層カーボンナノチューブの場合、直径が約 0.5 nm ~ 10 nm、長さが約 10 nm ~ 1 μm のものが好ましい。多層カーボンナノチューブの場合、直径が約 1 nm ~ 100 nm、長さが約 50 nm ~ 50 μm のものが好ましい。カーボンファイバーの場合、直径が約 50 nm ~ 1 μm、長さが約 1 μm ~ 100 μm のものが好ましい。カーボンブラックの場合、粒径が約 1 nm ~ 500 nm のものが好ましい。

前記導電性粒子 (C) を含まない場合、前記酸化物半導体粒子 (B) の配合量は、電解質組成物全量に対し、0.05 質量%以上70 質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.05 質量%以上50 質量%以下であることが好ましい。

また前記導電性粒子 (C) を含む場合、前記酸化物半導体粒子 (B) と導電性粒子 (C) との合計配合量は、電解質組成物全量に対し0.05 質量%以上70 質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.05 質量%以上50 質量%以下であることが好ましい。

酸化物半導体粒子 (B) と導電性粒子 (C) との配合量を前記範囲内とすることで、イオン性液体 (A) を含む電解液をゲル化させることができ、製造工程やセル破損時に、電解質組成物が露出しても液漏れするおそれがない。

酸化物半導体粒子 (B) の配合量または酸化物半導体粒子 (B) と導電性粒子 (C) との合計配合量が電解質組成物全量に対して0.05 質量%未満では、イオン性液体がゲル化せず、破損時などに液漏れ等のおそれがある。一方、酸化物半導体粒子 (B) の配合量または酸化物半導体粒子 (B) と導電性粒子 (C) と

の合計配合量が電解質組成物全量に対して70質量%を超えると、粒子(B)または(B)と(C)がイオン性液体をすべて吸収してしまい、電解質としての機能を著しく損なうおそれがある。

酸化物半導体粒子(B)がナノ粒子である場合、前記(B)又は(B)+(C)の好ましい配合量は、0.05質量%以上70質量%以下である。また、前記(B)又は(B)+(C)のより好ましい配合量は、電解質組成物全量に対して0.05質量%以上50質量%以下である。

酸化物半導体粒子(B)がナノチューブである場合、前記(B)又は(B)+(C)の好ましい配合量は、0.05質量%以上50質量%以下である。また、前記(B)又は(B)+(C)のより好ましい配合量は、電解質組成物全量に対して10質量%程度である。

本発明の第2実施形態の電解質組成物には、必須の成分ではないが、酸化還元対(レドックス対)を添加することができる。酸化還元対は、電解質組成物が色素増感太陽電池などに適用される場合、添加することが好ましい。

酸化還元対としては、特に限定されることはないが、ヨウ化物イオン(I^-)、臭化物イオン(Br^-)、塩化物イオン(Cl^-)などのハロゲン化物イオンと、 I_3^- 、 I_5^- 、 I_7^- 、 Br_3^- 、 Cl_2I^- 、 ClI_2^- 、 Br_2I^- 、 BrI_2^- などのポリハロゲン化物イオンとからなるハロゲン系レドックス対を用いることが好ましい。

例えば、酸化還元対として、ヨウ素/ヨウ化物イオン、臭素/臭化物イオンなどのペアを添加して得ることができる。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独または複合して用いることができる。

本発明の第2実施形態の電解質組成物には、必要に応じて、tert-ブチルピリジンなどの各種添加物や溶媒を、電解質組成物の性状や特性を損なわない範囲内で添加することができる。

本発明の第2実施形態の電解質組成物には、電解質組成物の特性に悪影響を与えない範囲で、絶縁体粒子が含まれていてもよい。ここで、絶縁体粒子としては、ダイヤモンドや窒化ホウ素(BN)などの粒子が例示される。

前記各成分を用いて本発明の電解質組成物を製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、まず、イオン性液体（A）に酸化還元対などの添加物（イオン性液体に可溶な成分）を添加して電解液を得たのち、この電解液に前記酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）（つまり、イオン性液体に不溶な粒子）とを混合してゲル化させる方法がある。電解液と粒子（B）、（C）との混合には、公知の適当な攪拌装置、混合装置、遠心分離機などを用いることができる。

本発明の第2実施形態の電解質組成物は、例えば色素増感太陽電池などの光電変換素子において用いられる電解質として好ましく用いることができる。

従来のゲル状電解質で用いられたポリマーなどのゲル化剤の場合、電気抵抗が高く、ゲル化すると電解質の導電性が低下して光電変換素子の光電変換特性が悪くなる問題があった。これに対して、本発明の電解質組成物では、下記の実施例に示すように光電変換特性が良好であり、イオン性液体およびこれに可溶な成分から構成される液状電解質に比べて、高い光電変換特性が得られる。この理由は明確ではないが、本発明者らは以下のように考えている。

（イ） 酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とが電荷移動の役割を担うことができ、電解液が酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とによりゲル化されているので、ゲル化により得られたゲル状電解質組成物の導電性が良好となり、液状電解質を用いた場合と比べても遜色のない光電変換特性が得られる。

（ロ） ゲル電解質中のナノ粒子表面にカチオン（例えばイミダゾリウムイオン）が吸着し、さらに対アニオン（ I^- や I_3^- ）がこれを取り囲む形で配列すると考えられる。その結果、ナノ粒子表面では、局所的にレドックス対濃度が増大する。特に、イオン性液体を用いた色素増感太陽電池の場合、電解質中で物理拡散と電子交換反応との共役により電荷が移動するケースが示されており、より迅速な電荷移動過程である後者は、レドックス濃度の高い組成において促進される。つまり、上記のレドックス濃度が局所的に濃い領域を経路として電子交換反応過程が促進されることにより、絶対的なレドックス濃度を増大させることなく（ I_3^- の絶対量の増大は電解質の光透過性を低下させ、光電変換を阻害する可能性がある）

迅速な電荷移動が可能となり、発電特性が向上したものと予想している。

また、本発明の第2実施形態の電解質組成物は、ゲル状であるので、製造工程やセル破損時などで電解質組成物が露出しても漏れ出す(液漏れ)おそれがなく、生産性や取扱い性に優れる。

次に、本発明の第2実施形態の電解質組成物を用いた光電変換素子について説明する。図1は、本発明の光電変換素子の一実施形態として、色素増感太陽電池の概略構成例を示す断面図である。

この色素増感太陽電池1は、透明電極基板2上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔質膜5を有する作用極6と、この作用極6に対向して設けられた対極8とを備え、これらの作用極6と対極8との間には、前記電解質組成物を充填して電解質層7が形成されている。

透明電極基板2は、ガラス板やプラスチックシートなどの透明基材4の上に、導電材料からなる導電層3を形成したものである。

透明基材4の材料としては、用途上、光透過性の高いものが好ましく、ガラスの他、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)などの透明プラスチックシート、酸化チタン、アルミナなどのセラミックスの研磨板などを用いることができる。

導電層3としては、透明電極基板2の光透過率の観点から、スズ添加酸化インジウム(ITO)、酸化スズ(SnO_2)、フッ素添加酸化スズ(FTO)などの透明な酸化物半導体を単独で、もしくは複数種類を複合化して用いることが好ましい。しかしながら、特にこれらに限定されるものではなく、光透過率および導電性の観点で、使用目的に適合する適当な材料を選択して用いればよい。また、酸化物半導体多孔質膜5や電解質層7からの集電効率を向上するため、透明電極基板2の光透過率を著しく損なわない範囲の面積率で、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどからなる金属配線層を併用してもよい。金属配線層を用いる場合、格子状、縞状、櫛状などのパターンとして、透明電極基板2になるべく均一に光が透過するように配設するとよい。

導電層 3 を形成する方法としては、導電層 3 の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、ITO などの酸化物半導体から導電層 3 を形成する場合、スパッタ法、CVD 法、SPD 法（スプレー熱分解堆積法）、蒸着法などの薄膜形成法が挙げられる。そして、光透過性と導電性を考慮して、通常、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 程度の膜厚に形成される。

酸化物半導体多孔質膜 5 は、二酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化タングステン (WO_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5) などの 1 種または 2 種以上を複合させた平均粒径 $1 \sim 1000\ \text{nm}$ の酸化物半導体微粒子を主成分とし、厚さが $0.5 \sim 50\ \mu\text{m}$ 程度の多孔質の薄膜である。

酸化物半導体多孔質膜 5 を形成する方法としては、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルゲル法により調製できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布するほか、コロイド溶液中に電極基板 2 を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板 2 上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用することができる。

酸化物半導体多孔質膜 5 に担持される増感色素は、特に制限されるものではなく、例えば、ビピリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリンなどの有機色素などから、用途や酸化物半導体多孔質膜の材料に応じて適宜選択して用いることができる。

対極 8 としては、例えば、ガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、ITO や FTO 等の導電性酸化物半導体からなる薄膜を形成したもの、あるいは、基板上に、金、白金、炭素系材料などの導電性材料を蒸着、塗布などすることにより電極を形成したものを用いることができる。また、ITO や FTO 等の導電性酸化物半導体の薄膜上に白金、カーボンなどの層を形成したものとするともで

きる。

このような対極 8 を作製する方法としては、例えば、塩化白金酸の塗布後に熱処理することにより、白金層を形成する方法が挙げられる。または、蒸着法やスパッタ法によって電極を基板上に形成する方法でもよい。

前記電解質組成物からなる電解質層 7 を作用極 6 の上に形成する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、前記電解質組成物を作用極 6 上に少量ずつ滴下する方法が挙げられる。または、作用極 6 または対極 8 上などに電解質を塗布すること等により電解質層を形成することもできる。これにより、電解質組成物を作用極 6 上にキャストしたときに、電解質組成物を酸化物半導体多孔質膜 5 の空隙中に良好に浸透させて充填することができる。

以上のようにして得られる本発明の第 2 実施形態の光電変換素子は、電解質組成物の性状がゲル状であるので、揮発性や流動性が乏しく、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いたときに、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がなく、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、容器の隙間などからの電解質の漏出や、光電変換素子の破損時の散乱などが抑制され、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性や耐久性等に優れたものとなる。

また本発明の第 2 実施形態の色素増感太陽電池は、前記光電変換素子を有するものなので、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がなく、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、容器の隙間などからの電解質の漏出や、光電変換素子の破損時の散乱などが抑制され、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性や耐久性等に優れたものとなる。

以下、本発明の第 2 実施形態の実施例について説明する。

< 電解質組成物の調製 (1) >

イオン性液体 (A) として、1-エチルー 3-メチルイミダゾリウム-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(これを EMI m-TFSI と略記することがある)を用い、このイオン性液体に適量の 1-エチルー 3-メチルイミダゾリウム-ヨウ化物 (EMI m-I)、ヨウ素およびヨウ化リチウムと 4-tert-ブチルピリジン適量を溶解させることにより、酸化還元対としてヨウ素/ヨウ化物

イオンを含有する電解液を調製した。

前記電解液（イオン性液体としてEMI_m-TFSIを含むもの）に対して、酸化物半導体粒子（B）として、平均粒径2nm～1000nmの二酸化チタン（表2中、TiO₂と記す）のナノ粒子を電解液全量に対し10質量%となるように加え（実施例B-1）、または二酸化チタンのナノ粒子と、導電性粒子（C）としてカーボンナノチューブ（表2中、CNTと記す）とを、表2中に記す配合比（粒子の合計配合量を100%とする比）で混合し、これらの合計配合量が電解液全量に対し1質量%となるように加え（実施例B-2～10）、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例B-1～10の電解質組成物を得た。

なお、カーボンナノチューブとしては単層カーボンナノチューブ（表2中、SWCNTと記す）と多層カーボンナノチューブ（表2中、MWCNTと記す）とを用い、これらを表2中に記す配合量で用いた。表2中、TiO₂、SWCNT及びMWCNTの各欄の数値は、これら粒子の遠心分離前の合計配合量（電解液全量に対し1質量%）における各粒子の配合比を質量%で表している。

表2の「遠心分離後の粒子の割合」の欄には、イオン性液体に不溶な成分の粒子（ここではTiO₂ナノ粒子とCNTの合計）の遠心分離後の割合を電解質組成物全体を100%として示す。

前記電解液（イオン性液体としてEMI_m-TFSIを含むもの）に対して、酸化物半導体粒子（B）として、酸化チタンナノチューブを、電解液全量に対し10質量%となるように加え（実施例B-11）、または、酸化チタンナノチューブと酸化チタンナノ粒子とを表3中に示す配合比（粒子の合計配合量を100%とする比）で混合し、これらの合計配合量が電解液全量に対し10質量%となるように加え（実施例B-12～14）、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例B-11～14の電解質組成物を得た。

表3の「遠心分離後の粒子の割合」の欄には、イオン性液体に不溶な成分の粒子（ここではTiO₂のナノチューブとナノ粒子の合計）の遠心分離後の割合を、電解質組成物全体を100%として示す。

前記電解液（イオン性液体としてEMI_m-TFSIを含むもの）に対して、

酸化物半導体粒子 (B) としての酸化チタンナノチューブと、導電性粒子 (C) としてのカーボンナノチューブ (CNT) とを、表 4 中に示す配合比 (粒子の合計配合量を 100% とする比) で混合し、これらの合計配合量が電解液全量に対し 1 質量% となるように加え (実施例 B-15~17)、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例 B-15~17 の電解質組成物を得た。実施例 B-15~17 では、カーボンナノチューブとして、MWCNT を用いた。

表 4 の「遠心分離後の粒子の割合」の欄には、イオン性液体に不溶な成分の粒子 (ここでは酸化チタンナノチューブとカーボンナノチューブの合計) の遠心分離後の割合を、電解質組成物全体を 100% として示す。

前記電解液 (イオン性液体として EMI_m-TFSI を含むもの) に対して、酸化物半導体粒子 (B) として表 5 の「酸化物半導体」欄に示す各種物質のナノ粒子を電解液全量に対し 10 質量% となるように加え、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例 B-18~25 の電解質組成物を得た。

表 5 の「遠心分離後の粒子の割合」の欄には、イオン性液体に不溶な成分の粒子 (ここでは酸化物半導体粒子の合計) の遠心分離後の割合を、電解質組成物全体を 100% として示す。

<電解質組成物の調製 (2)>

イオン性液体 (A) として、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム-ヨウ化物 (これを HMI_m-I と略記することがある) または 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ジシアノイミド (これを EMI_m-DCA と略記することがある) を用い、このイオン性液体に適量の EMI_m-I とヨウ素およびヨウ化リチウムと 4-tert-ブチルピリジン適量を溶解させることにより、酸化還元対としてヨウ素/ヨウ化物イオンを含有する電解液を調製した。

前記電解液に対して、酸化物半導体粒子 (B) として、平均粒径 2 nm~1000 nm の二酸化チタン (表 2 中、TiO₂ と記す) のナノ粒子を電解液全量に対し 10 質量% となるように加え、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例 B-26~27 の電解質組成物を得た。

表 6 の「遠心分離後の粒子の割合」の欄には、イオン性液体に不溶な成分の粒子 (ここでは TiO₂ ナノ粒子) の遠心分離後の割合を電解質組成物全体を 10

0%として示す。

<実施例B-1～27に係る光電変換素子の作製>

透明電極基板として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用い、この透明電極基板2のFTO膜（導電層）側の表面に、平均粒径20nmの酸化チタンのスラリー状分散水溶液を塗布し、乾燥後、450℃にて1時間加熱処理することにより、厚さ7μmの酸化物半導体多孔質膜を形成した。さらに、ルテニウムビピリジン錯体（N3色素）のエタノール溶液中に1晩浸漬して色素を担持させ、作用極を作製した。また、対極として、白金からなる電極層をスパッタ法により設けたFTOガラス電極基板を用意した。

電解質層を作用極上に形成するため、ゲル化した前記電解質組成物を、作用極の酸化物半導体多孔質膜上に少量ずつ滴下し、さらに前記対極を強く押しつけながら重ね合わせ、対極と電解質層とを接合した。以上の手順により、実施例B-1～27の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

<比較例B-1に係る試験セルの作製>

作用極および対極としては、前記実施例B-1～27に係る試験セルと同様なものを用いた。電解質となる電解液としては、酸化還元対としてヨウ素／ヨウ化物イオンを含有するイオン性液体〔1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（EMI-m-TFSI）〕を調製して用いた。この電解液は、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とが添加されていないこと以外、実施例B-1～27の試験セルの電解質組成物の調製に用いた電解液と同じものである。

作用極と対極とを向かい合わせて、その間に前記電解液を注入して電解質層を形成し、比較例B-1の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

<比較例B-2に係る試験セルの作製>

作用極および対極としては、前記実施例B-1～27に係る試験セルと同様なものを用いた。電解質となる電解液としては、四級化イミダゾリウム-ヨウ化物、ヨウ化リチウム、ヨウ素、4-tert-ブチルピリジンを含むアセトニトリル溶液を調製して用いた。

作用極と対極とを向かい合わせて、その間に前記電解液を注入して電解質層を

形成し、比較例 B-2 の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

＜比較例 B-3, 4 に係る試験セルの作製＞

作用極および対極としては、前記実施例 B-1 ～ 27 に係る試験セルと同様なものを用いた。電解質となる電解液としては、酸化還元対としてヨウ素／ヨウ化物イオンを含有するイオン性液体を調製して用いた。表 6 に示すように、イオン性液体として比較例 B-3 では HMI m-I を、比較例 B-4 では EMI m-D CA を用いた。この電解液は、酸化物半導体粒子 (B) または酸化物半導体粒子 (B) と導電性粒子 (C) とが添加されていないこと以外、表 6 に記載の実施例 B-1 ～ 27 の試験セルの電解質組成物の調製に用いた電解液と同じものである。

作用極と対極とを向かい合わせて、その間に前記電解液を注入して電解質層を形成し、比較例 B-3, 4 の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

＜試験セルの光電変換特性＞

前記のそれぞれの試験セルの光電変換特性を測定した。それぞれの試験セルについて、変換効率を表 2 ～ 7 に示す。なお、実施例 B-11 の結果は、表 3 と表 4 に重複して載せている。また、比較例 B-1 の結果は、表 2、表 3、表 4、表 5 に重複して載せている。

表 2

	TiO ₂	CNT		遠心分離後の 粒子の割合	性状	変換効率 (%)
		SWCNT	MWCNT			
実施例 B-1	100	—	—	15.3%	ゲル状	5.0
実施例 B-2	80	20	—	11.2%	ゲル状	4.7
実施例 B-3	50	50	—	5.2%	ゲル状	4.5
実施例 B-4	20	80	—	4.3%	ゲル状	4.3
実施例 B-5	80	—	20	5.2%	ゲル状	4.7
実施例 B-6	50	—	50	3.2%	ゲル状	4.8
実施例 B-7	20	—	80	2.3%	ゲル状	4.3
実施例 B-8	80	10	10	7.6%	ゲル状	4.9
実施例 B-9	60	20	20	4.1%	ゲル状	4.9
実施例 B-10	20	40	40	1.5%	ゲル状	4.7
比較例 B-1	イオン性液体のみ				液状	4.1
比較例 B-2	酸化還元対のアセトニトリル溶液				液状	5.5

表 3

	酸化チタン ナノチューブ	酸化チタン ナノ粒子	遠心分離後の 粒子の割合	性状	変換効率 (%)
実施例 B-11	100%	0%	10.2%	ゲル状	5.1
実施例 B-12	80%	20%	11.2%	ゲル状	5.2
実施例 B-13	50%	50%	15.2%	ゲル状	5.0
実施例 B-14	20%	80%	15.8%	ゲル状	5.5
比較例 B-1	イオン性液体のみ			液状	4.1

表 4

	酸化チタン ナノチューブ	カーボン ナノチューブ	遠心分離後の 粒子の割合	性状	変換効率 (%)
実施例 B-11	100%	0%	10.2%	ゲル状	5.1
実施例 B-15	80%	20%	5.2%	ゲル状	5.5
実施例 B-16	50%	50%	4.2%	ゲル状	5.3
実施例 B-17	20%	80%	2.3%	ゲル状	5.5
比較例 B-1	イオン性液体のみ			液状	4.1

表 5

	酸化物半導体 粒子	遠心分離後の 粒子の割合	性状	変換効率 (%)
実施例 B-18	TiO ₂ (アナターゼ)	15.2%	ゲル状	5.1
実施例 B-19	TiO ₂ (ルチル)	14.6%	ゲル状	5.2
実施例 B-20	TiO ₂ (ブルックাইト)	29.3%	ゲル状	5.0
実施例 B-21	ZnO	36.5%	ゲル状	4.9
実施例 B-22	SnO ₂	30.2%	ゲル状	4.8
実施例 B-23	ITO	36.1%	ゲル状	4.9
実施例 B-24	BaTiO ₃	60.2%	ゲル状	4.9
実施例 B-25	Al ₂ O ₃	21.8%	ゲル状	4.6
比較例 B-1	イオン性液体のみ		液状	4.1

表 6

	イオン性液体	酸化物半導体粒子	遠心分離後の粒子の割合	性状	変換効率 (%)
実施例 B-26	HMIm-I	TiO ₂	21.3	ゲル状	6.0
実施例 B-27	EMIm-DCA	TiO ₂	19.2	ゲル状	6.1
比較例 B-3	HMIm-I	なし		液状	4.5
比較例 B-4	EMIm-DCA	なし		液状	5.9

前記結果に示すように、本発明の第2実施形態に係る各実施例B-1～27の試験セルによれば、電解質の性状がゲル状でありながら、液状電解質（電解液）を用いた場合と遜色のない、高い変換効率を得られた。例えば日本国特開2002-184478号公報に電解質をゲル化した場合の光電変換素子の初期の変換効率が2.0%と記載されているように、従来、ゲル化した電解質を用いると、電解液を用いた場合に比べて変換効率が著しく低くなっていたが、本発明ではそのようなことは起こらなかった。従って、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを用いて電解液（イオン性液体等）をゲル化したことによる効果は明らかである。

また、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）の効果として、これら粒子の添加によりゲル状（擬固体状）となっている場合と、これら粒子が添加されず液状を呈するイオン性液体溶液である場合とを比較すると、イオン性液体がEMIm-TFSIである場合（実施例B-1～25と比較例B-1）、HMIm-Iである場合（実施例B-26と比較例B-3）、EMIm-DCAである場合（実施例B-27と比較例B-4）のいずれにおいても、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）を添加したほうが変換効率が高くなっているという驚くべき結果が得られた。つまり、イオン性液体溶液（電解液）に対して酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）を添加することにより、これを添加しない場合よりも優れた電解質組成物を調製できた。

<液状電解質とゲル状電解質との対比>

次に、液状電解質と、これに不溶な成分を含むゲル状電解質とについて特性の対比を行い（表7、表8参照）、前記不溶成分の性質を検証した。

液状電解質（電解液）としては、イオン性液体を主成分として、これにヨウ素、ヨウ化リチウム、ジアルキルイミダゾリウムヨウ化物、4-tert-ブチルピリジンを添加することにより調製したものをを用いた。

ここで、イオン性液体（表7，表8参照）としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（EMI_m-TFSI）、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム-ヨウ化物（HMI_m-I）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ジシアノイミド（EMI_m-DCA）を用いた。

実施例B-28～35のゲル状電解質としては、前記「電解質組成物の調製」の項目で記載した方法と同様の手順により、前記液状電解質と表7に記載の酸化物半導体粒子（B）とを混合することにより得られる本発明の電解質組成物を用いた。なお、表7において、TiO₂ [1] は、アナターゼ（φ28nm）を示し、TiO₂ [2] は、アナターゼ（φ80nm）を示し、TiO₂ [3] は、ルチル（φ70nm）を示す。

比較例B-5，6のゲル状電解質としては、前記液状電解質を表8に記載のゲル化剤を用いてゲル化（擬固体化）することにより得られるものをを用いた。表8において、PVdF-HFPは、フッ素樹脂系ゲル化剤（ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）を示す。また、低分子系ゲル化剤としては、市販の低分子系ゲル化剤を用いた。

つまり、この対比試験において、ゲル状電解質は、液状電解質に酸化物半導体粒子（B）またはゲル化剤を添加した組成をもつものである。また、ゲル状電解質に対応する液状電解質とは、当該ゲル状電解質の組成から酸化物半導体粒子（B）またはゲル化剤が除去された組成に相当する液状電解質を指すものとする。

表 7

	酸化物半導体粒子	イオン性液体	拡散定数の変化率 (%)	平衡電位のシフト幅 (mV)	変換効率 (%)	
					液系	ゲル系
実施例 B-28	TiO ₂ [1]	EMIIm-TFSI	62	36	4.1	5.3
実施例 B-29	TiO ₂ [1]	HMIIm-I	125	53	4.5	6.0
実施例 B-30	TiO ₂ [1]	EMIIm-DCA	110	55	5.7	6.2
実施例 B-31	TiO ₂ [2]	EMIIm-TFSI	60	20	4.1	5.5
実施例 B-32	TiO ₂ [3]	EMIIm-TFSI	25	18	4.1	5.2
実施例 B-33	SnO ₂	EMIIm-TFSI	48	18	4.1	4.8
実施例 B-34	ITO	EMIIm-TFSI	53	24	4.1	4.9
実施例 B-35	BaTiO ₃	EMIIm-TFSI	44	20	4.1	4.9

TiO₂ [1] : アナターゼ (φ 28nm)

TiO₂ [2] : アナターゼ (φ 80nm)

TiO₂ [3] : ルチル (φ 70nm)

表 8

	ゲル化剤	イオン性液体	拡散定数の変化率 (%)	平衡電位のシフト幅 (mV)	変換効率 (%)	
					液系	ゲル系
比較例 B-5	PVdF-HFP	EMIIm-TFSI	変化微小	変化微小	4.1	3.8
実施例 B-6	低分子系ゲル化剤	EMIIm-TFSI	-20	変化微小	4.1	3.9

<液状電解質およびゲル状電解質のサイクリックボルタンメトリー測定>

表 7 および表 8 に記載の前記ゲル状電解質および液状電解質に対して、白金マイクロ電極 (直径 10 μm) を用いて、25℃、アルゴン雰囲気下の条件でサイクリックボルタンメトリーを行った (掃引速度 2 mV/s)。得られた限界電流値から下記式 (1) に基づいて、 I^- / I_3^- の拡散定数 (見掛けの拡散定数) を算出した。

$$I_{lim} = 4nFC D_{app} r \quad \dots \text{式 (1)}$$

ここで、 I_{lim} は限界電流、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 C はキャリア濃度、 D_{app} は前記拡散定数、 r は電極半径である。

また、サイクリックボルタモグラムにおいて電流ゼロに対応する電極電位として平衡電位 ($E_{0,q}$) を求めた。

なお、マイクロ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーによって拡散係数 (D_{app}) 及び平衡電位 (E_{eq}) を測定することに関しては、例えば、川野竜司、渡邊正義による報告 [ケムコム誌 (Chem. Commun.)、(英国)、2003年、330～331頁] がある。

液状電解質を用いて測定された拡散定数を「液系の拡散定数」、ゲル状電解質を用いて測定された拡散定数を「ゲル系の拡散定数」というものとして、「拡散定数の変化率」を、($\text{「ゲル系の拡散定数」} - \text{「液系の拡散定数」} / \text{「液系の拡散定数」}$) として定義した。また、液状電解質を用いて測定された平衡電位を「液系の平衡電位」、ゲル状電解質を用いて測定された平衡電位を「ゲル系の平衡電位」というものとして、「平衡電位のシフト幅」を、($\text{「ゲル系の平衡電位の」} - \text{「液系の平衡電位の」}$) として定義した。

実施例B-28～35および比較例B-5, 6に係る各ゲル状電解質と、これに対応する液状電解質とについて、「拡散定数の変化率」および「平衡電位のシフト幅」を算出し、その結果を上記表7および表8にまとめた。なお、表8において、「拡散定数の変化率」の絶対値が5%未満である場合はあるいは、「平衡電位のシフト幅」が10mV未満である場合には、「変化微小」と記載した。

<液状電解質およびゲル状電解質を用いた試験セルの作製および評価>

表7および表8に記載の前記ゲル状電解質および液状電解質に対して、前記「試験セルの作製」と同様の手順により色素増感太陽電池を作製し、光電変換特性の評価を行った。

光電変換特性の測定条件は、エアマス (AM) 1.5、放射照度100mW/cm²の光照射条件とした。

実施例B-28～35および比較例B-5, 6に係る各ゲル状電解質と、これに対応する液状電解質とについて測定された光電変換効率 (変換効率) の結果は、上記表7および表8にまとめた。上記表7および表8において、液状電解質を用いて測定された光電変換効率を「変換効率/液系」の欄に示し、ゲル状電解質を用いて測定された拡散定数を「変換効率/ゲル系」の欄に示す。

表7および表8の結果から分かるように、実施例B-28～35のゲル状電解質においては、これに対応する液状電解質に対する「拡散定数の変化率」が正の

比較的大きな値をとっている。このことから、実施例B-28～35のゲル状電解質中では、これに対応する液状電解質中に比べて電荷移動が速くなっており、この結果、変換効率が向上しているものと考えられる。また、「平衡電位のシフト幅」も正の比較的大きな値をとっており、正電位側に偏っている（シフトしている）ことから、起電力のより大きい光電変換セルを作製することができるものと考えられる。

これに対して、比較例B-5, 6のゲル状電解質においては、「拡散定数の変化率」や「平衡電位のシフト幅」は変化が微小であるか、あるいはむしろ負の値をとっており、ゲル化による特性変化は横ばいか、あるいは悪くなっている。

また、変換効率を対比すると、実施例B-28～35のゲル状電解質においては、ゲル系の変換効率は液系の変換効率よりも高い数値を示している。これに対して、比較例B-5, 6のゲル状電解質においては、ゲル系の変換効率は液系の変換効率よりも低い数値を示している。

以上のことから、本発明の第2実施形態の電解質組成物によれば、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とがイオン性液体（A）に添加されることにより、もとのイオン性液体（A）よりも特性の優れた電解質が得られるものと考えられる。

上述の説明および実施例から、以下の付記に示された発明が導出される。

（付記1） イオン性液体と、前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分と、前記イオン性液体に不溶な一又は複数の成分とから構成され、前記可溶成分が酸化還元対を含有し、かつ前記不溶成分が酸化物半導体粒子または酸化物半導体粒子と導電性粒子を含有する電解質組成物であって、前記電解質組成物中の前記酸化還元対の拡散係数が、イオン性液体と前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分とから構成される組成物中の前記酸化還元対の拡散係数よりも大きいことを特徴とする電解質組成物。

（付記2） イオン性液体と、前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分と、前記イオン性液体に不溶な一又は複数の成分とから構成され、前記可溶成分が酸化還元対を含有し、かつ前記不溶成分が酸化物半導体粒子または酸化物半導体粒子と導電性粒子を含有する電解質組成物であって、前記電解質組成物中の前記酸

化還元対の平衡電位が、イオン性液体と前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分とから構成される組成物中の前記酸化還元対の平衡電位よりも正電位側にシフトしているを特徴とする電解質組成物。

(付記3) ゲル状となっていることを特徴とする付記1記載の電解質組成物。

(付記4) 前記不溶成分がナノ粒子またはナノチューブであることを特徴とする付記1に記載の電解質組成物。

(付記5) 前記酸化還元対がハロゲン系レドックス対であることを特徴とする付記1に記載の電解質組成物。

なお、前記不溶成分は、電解質組成物の特性に悪影響を与えない範囲で、絶縁体粒子が含まれていてもよい。ここで、絶縁体粒子としては、ダイヤモンドや窒化ホウ素(BN)などの粒子が例示される。

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであって、光電変換素子の電解質として用いた際に光電変換効率が液状電解質(電解液)と比べて遜色ないか又はそれ以上である電解質組成物またはゲル状電解質組成物、それを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池の提供を課題とする。

(第3実施形態)

以下、本発明の第3実施形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。

本発明の電解質組成物は、イオン性液体(A)と絶縁体粒子(C)とを含んでいる。また好ましい実施形態において、本発明の電解質組成物は、ゲル状となっている。ここで、内径15mm、深さ10cmの円筒状ガラス管の中に10ccの電解質を入れ、室温(23℃)にてガラス管を逆さにして放置したときに、15分後に全ての電解質が下まで落下しなければ、この電解質はゲルであると定義する。

本発明の第3実施形態の電解質組成物は、第1の必須成分としてイオン性液体(A)を含んでいる。

イオン性液体(A)としては、特に限定されるものではないが、室温で液体であり、四級化された窒素原子を有する化合物をカチオンとした常温熔融性塩が例示される。常温熔融性塩のカチオンとしては、四級化イミダゾリウム誘導体、四級化ピリジニウム誘導体、四級化ピロリジニウム誘導体、四級化アンモニウム誘

導体などが挙げられる。

四級化イミダゾリウム系カチオンとしては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウム、1-エチル-3-ヘキシルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムなどの1, 3-ジアルキルイミダゾリウムが例示できる。四級化ピリジニウム系カチオンとしては、例えば、N-ブチルピリジニウムなどのN-アルキルピリジニウムが例示できる。四級化ピロリジニウム系カチオンとしては、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、N-メチル-N-ブチルピロリジニウムなどのN, N-ジアルキルピロリジニウムが例示できる。

常温溶融性塩のアニオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-]$ 、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、ジシアノアミド (dicyanamide) などが挙げられる。

イオン性液体 (A) の具体例としては、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはビストリフルオロメチルスルホニルイミドイオン、ジシアノアミドイオン等からなる塩類を挙げることができる。

本発明の第3実施形態の電解質組成物は、第2の必須成分として、絶縁体粒子 (C) を含んでいる。

絶縁体粒子 (C) における物質の種類や粒子サイズ等は特に限定されるものではないが、イオン性液体を主体とする電解液との混和性に優れ、該電解液をゲル化するようなものが用いられる。また、電解質組成物中で導電性を低下させてしまうことがなく、該電解質組成物に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。特に、電解質組成物がヨウ素/ヨウ化物イオンや臭素/臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合でも、酸化反応による劣化を生じないものが好ましい。

このような絶縁体粒子 (C) としては、ダイヤモンド、および窒化ホウ素 (BN) からなる群から選択される1種または2種以上の混合物が例示される。

絶縁体粒子 (C) は、ナノ粒子であることが好ましい。ナノ粒子は、粒子径がnmオーダー (1000nm未満) の粒子である。ナノ粒子がチューブ状である場合には、直径 (短径) がnmオーダーであればよく、長さ (長径) は、数 μm

またはそれ以上であってもよい。

前記絶縁体粒子 (C) の配合量は、電解質組成物全量に対し、0.05質量%以上70質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.05質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

絶縁体粒子 (C) の配合量を前記範囲内とすることで、イオン性液体 (A) を含む電解液をゲル化させることができ、製造工程やセル破損時に、電解質組成物が露出しても液漏れするおそれがない。

絶縁体粒子 (C) の配合量が電解質組成物全量に対して0.05質量%未満では、イオン性液体がゲル化せず、破損時などに液漏れ等のおそれがある。一方、絶縁体粒子 (C) の配合量が電解質組成物全量に対して70質量%を超えると、粒子 (C) がイオン性液体をすべて吸収してしまい、電解質として機能しなくなるおそれがある。

本発明の第3実施形態の電解質組成物には、必須の成分ではないが、酸化還元対 (レドックス対) を添加することができる。酸化還元対は、電解質組成物が色素増感太陽電池などに適用される場合、添加することが好ましい。

酸化還元対としては、特に限定されることはないが、ヨウ化物イオン (I^-)、臭化物イオン (Br^-)、塩化物イオン (Cl^-) などのハロゲン化物イオンと、 I_3^- 、 I_5^- 、 I_7^- 、 Br_3^- 、 Cl_2I^- 、 ClI_2^- 、 Br_2I^- 、 BrI_2^- などのポリハロゲン化物イオンとからなるハロゲン系レドックス対を用いることが好ましい。

例えば、酸化還元対として、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどのペアを添加して得ることができる。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独または複合して用いることができる。

本発明の第3実施形態の電解質組成物には、必要に応じて、tert-ブチルピリジンなどの各種添加物や溶媒を、電解質組成物の性状や特性を損なわない範囲内で添加することができる。

前記各成分を用いて本発明の電解質組成物を製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、まず、イオン性液体 (A) に酸化還元対などの添加物 (イ

オン性液体に可溶な成分)を添加して電解液を得たのち、この電解液に前記絶縁体粒子(C)(つまり、イオン性液体に不溶な成分)を混合してゲル化させる方法がある。電解液と絶縁体粒子(C)との混合には、公知の適当な攪拌装置、混合装置、遠心分離機などを用いることができる。

本発明の第3実施形態の電解質組成物は、例えば色素増感太陽電池などの光電変換素子において用いられる電解質として好ましく用いることができる。

従来のゲル状電解質で用いられたポリマーなどのゲル化剤の場合、電気抵抗が高く、ゲル化すると電解質の導電性が低下して光電変換素子の光電変換特性が悪くなる問題があった。これに対して、本発明の電解質組成物では、下記の実施例に示すように光電変換特性が良好であり、イオン性液体およびこれに可溶な成分から構成される液状電解質に比べて、高い光電変換特性が得られる。この理由は明確ではないが、本発明者らは以下のように考えている。

ゲル電解質中のナノ粒子表面にカチオン(例えばイミダゾリウムイオン)が吸着し、さらに対アニオン(I^- や I_3^-)がこれを取り囲む形で配列すると考えられる。その結果、ナノ粒子表面では、局所的にレドックス対濃度が増大する。特に、イオン性液体を用いた色素増感太陽電池の場合、電解質中で物理拡散と電子交換反応との共役により電荷が移動するケースが示されており、より迅速な電荷移動過程である後者は、レドックス濃度の高い組成において促進される。つまり、上記のレドックス濃度が局所的に濃い領域を経路として電子交換反応過程が促進されることにより、絶対的なレドックス濃度を増大させることなく(I_3^- の絶対量の増大は電解質の光透過性を低下させ、光電変換を阻害する可能性がある)迅速な電荷移動が可能となり、発電特性が向上したものと予想している。

また、本発明の第3実施形態の電解質組成物は、ゲル状であるので、製造工程やセル破損時などで電解質組成物が露出しても漏れ出す(液漏れ)おそれがなく、生産性や取扱い性に優れる。

次に、発明の第3実施形態の電解質組成物を用いた光電変換素子の実施形態について説明する。図1は、本発明の光電変換素子の一実施形態として、色素増感太陽電池の概略構成例を示す断面図である。

この色素増感太陽電池1は、透明電極基板2上に、酸化チタンなどの酸化物半

導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔質膜 5 を有する作用極 6 と、この作用極 6 に対向して設けられた対極 8 とを備え、これらの作用極 6 と対極 8 との間には、前記電解質組成物を充填して電解質層 7 が形成されている。

透明電極基板 2 は、ガラス板やプラスチックシートなどの透明基材 4 の上に、導電材料からなる導電層 3 を形成したものである。

透明基材 4 の材料としては、用途上、光透過性の高いものが好ましく、ガラスの他、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルスルホン (PES) などの透明プラスチックシート、酸化チタン、アルミナなどのセラミックスの研磨板などを用いることができる。

導電層 3 としては、透明電極基板 2 の光透過率の観点から、スズ添加酸化インジウム (ITO)、酸化スズ (SnO_2)、フッ素添加酸化スズ (FTO) などの透明な酸化物半導体を単独で、もしくは複数種類を複合化して用いることが好ましい。しかしながら、特にこれらに限定されるものではなく、光透過率および導電性の観点で、使用目的に適合する適当な材料を選択して用いればよい。また、酸化物半導体多孔質膜 5 や電解質層 7 からの集電効率を向上するため、透明電極基板 2 の光透過率を著しく損なわない範囲の面積率で、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどからなる金属配線層を併用してもよい。金属配線層を用いる場合、格子状、縞状、櫛状などのパターンとして、透明電極基板 2 になるべく均一に光が透過するように配設するとよい。

導電層 3 を形成する方法としては、導電層 3 の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、ITO などの酸化物半導体から導電層 3 を形成する場合、スパッタ法、CVD 法、SPD 法 (スプレー熱分解堆積法)、蒸着法などの薄膜形成法が挙げられる。そして、光透過性と導電性を考慮して、通常、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 程度の膜厚に形成される。

酸化物半導体多孔質膜 5 は、二酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化タングステン (WO_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5) などの 1 種または 2 種以上を複合させた平均粒径 $1 \sim 1000\ \text{nm}$ の酸化物半導体微粒

子を主成分とし、厚さが0.5～50 μm 程度の多孔質の薄膜である。

酸化物半導体多孔質膜5を形成する方法としては、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルーゲル法により調製できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布するほか、コロイド溶液中に電極基板2を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板2上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用することができる。

酸化物半導体多孔質膜5に担持される増感色素は、特に制限されるものではなく、例えば、ピペリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリンなどの有機色素などから、用途や酸化物半導体多孔質膜の材料に応じて適宜選択して用いることができる。

対極8としては、例えば、ガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体からなる薄膜を形成したもの、あるいは、基板上に、金、白金、炭素系材料などの導電性材料を蒸着、塗布などすることにより電極を形成したものをを用いることができる。また、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体の薄膜上に白金、カーボンなどの層を形成したものとすることもできる。

このような対極8を作製する方法としては、例えば、塩化白金酸の塗布後に熱処理することにより、白金層を形成する方法が挙げられる。または、蒸着法やスパッタ法によって電極を基板上に形成する方法でもよい。

前記電解質組成物からなる電解質層7を作用極6の上に形成する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、前記電解質組成物を作用極6上に少量ずつ滴下する方法が挙げられる。または、作用極6または対極8上などに電解質を塗布すること等により電解質層を形成することもできる。これにより、電解質

組成物を作用極6上にキャストしたときに、電解質組成物を酸化物半導体多孔質膜5の空隙中に良好に浸透させて充填することができる。

以上のようにして得られる本発明の光電変換素子は、電解質組成物の性状がゲル状であるので、揮発性や流動性が乏しく、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いたときに、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がなく、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、容器の隙間などからの電解質の漏出や、光電変換素子の破損時の散乱などが抑制され、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性や耐久性等に優れたものとなる。

また本発明の色素増感太陽電池は、前記光電変換素子を有するものなので、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がなく、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、容器の隙間などからの電解質の漏出や、光電変換素子の破損時の散乱などが抑制され、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性や耐久性等に優れたものとなる。

以下、本発明の第3実施形態の実施例について説明する。

<電解質組成物の調製>

イオン性液体(A)として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(以下、EMI_m-TFSIと略記する)を用い、このイオン性液体に適量の1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ヨウ化物(EMI_m-I)、ヨウ素およびヨウ化リチウムと4-tert-ブチルピリジン適量を溶解させることにより、酸化還元対としてヨウ素/ヨウ化物イオンを含有する電解液を調製した。

イオン性液体としてEMI_m-TFSIを含む前記電解液に対して、絶縁体粒子(C)として、表9に示す絶縁体粒子(C)を電解液全量に対し10質量%となるように加え(実施例D1~2)、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例C-1, 2の電解質組成物を得た。

表9の「遠心分離後の粒子の割合」の欄には、絶縁体粒子(C)の遠心分離後の割合を電解質組成物全体を100%として示す。

<実施例C-1, 2に係る光電変換素子の作製>

透明電極基板として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用

い、この透明電極基板 2 の F T O 膜（導電層）側の表面に、平均粒径 20 nm の酸化チタンのスラリー状分散水溶液を塗布し、乾燥後、450℃にて1時間加熱処理することにより、厚さ 7 μ m の酸化物半導体多孔質膜を形成した。さらに、ルテニウムビピリジン錯体（N3 色素）のエタノール溶液中に1晩浸漬して色素を担持させ、作用極を作製した。また、対極として、白金からなる電極層をスパッタ法により設けた F T O ガラス電極基板を用意した。

電解質層を作用極上に形成するため、ゲル化した前記電解質組成物を、作用極の酸化物半導体多孔質膜上に塗布し、さらに前記対極を強く押しつけながら重ね合わせ、対極と電解質層とを接合した。以上の手順により、実施例 C-1 の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

<比較例 C-1 に係る試験セルの作製>

作用極および対極としては、前記実施例 C-1 に係る試験セルと同様なものを用いた。電解質となる電解液としては、酸化還元対としてヨウ素／ヨウ化物イオンを含有するイオン性液体〔1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド〕を調製して用いた。この電解液は、絶縁体粒子（C）が添加されていないこと以外、実施例 C-1 の試験セルの電解質組成物の調製に用いた電解液と同じものである。

作用極と対極とを向かい合わせて、その間に前記電解液を注入して電解質層を形成し、比較例 C-1 の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

<試験セルの光電変換特性>

前記のそれぞれの試験セルの光電変換特性を測定した。それぞれの試験セルについて、変換効率を表 9 に示す。

表 9

	絶縁体粒子	遠心分離後の 粒子の割合	性状	変換効率 (%)
実施例 C-1	BN	30.1%	ゲル状	4.6
実施例 C-2	ダイヤモンド	33.3%	ゲル状	4.7
比較例 C-1	イオン性液体のみ		液状	4.1

前記結果に示すように、本発明に係る各実施例の試験セルによれば、電解質の

性状がゲル状でありながら、液状電解質（電解液）を用いた場合と遜色のない、高い変換効率を得られた。例えば日本国特開2002-184478号公報に電解質をゲル化した場合の光電変換素子の初期の変換効率が2.0%と記載されているように、従来、ゲル化した電解質を用いると、電解液を用いた場合に比べて変換効率が著しく低くなっていたが、本発明ではそのようなことは起こらなかった。従って、絶縁体粒子（C）を用いて電解液（イオン性液体等）をゲル化したことによる効果は明らかである。

また、絶縁体粒子（C）の効果として、これら粒子の添加によりゲル状（擬固体状）となっている場合（実施例C-1）と、これら粒子が添加されず液状を呈するイオン性液体溶液である場合（比較例C-1, 2）とを比較すると、絶縁体粒子（C）を添加したほうが変換効率が高くなっているという驚くべき結果が得られた。つまり、イオン性液体溶液（電解液）に絶縁体粒子（C）を添加することにより、これを添加しない場合よりも優れた電解質組成物を調製できた。

<液状電解質とゲル状電解質との対比>

次に、液状電解質と、これに不溶な成分を含むゲル状電解質とについて特性の対比を行い（表10, 表11参照）、前記不溶成分の性質を検証した。

液状電解質（電解液）としては、イオン性液体を主成分として、これにヨウ素、ヨウ化リチウム、ジアルキルイミダゾリウムヨウ化物、4-tert-ブチルピリジンを添加することにより調製したものを用いた。

ここで、イオン性液体（表10, 表11参照）としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（EMI-m-TFSI）を用いた。

実施例C-3のゲル状電解質としては、前記「電解質組成物の調製」の項目で記載した方法と同様の手順により、前記液状電解質と表10に記載の絶縁体粒子（C）とを混合することにより得られる本発明の電解質組成物を用いた。

比較例C-2, 3のゲル状電解質としては、前記液状電解質を表11に記載のゲル化剤を用いてゲル化（擬固体化）することにより得られるものを用いた。表11において、PVdF-HFPは、フッ素樹脂系ゲル化剤（ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）を示す。また、低分子系ゲル化剤と

しては、市販の低分子系ゲル化剤を用いた。

つまり、この対比試験において、ゲル状電解質は、液状電解質に絶縁体粒子（C）またはゲル化剤を添加した組成をもつものである。また、ゲル状電解質に対応する液状電解質とは、当該ゲル状電解質の組成から絶縁体粒子（C）またはゲル化剤が除去された組成に相当する液状電解質を指すものとする。

表 1 0

	絶縁体粒子	イオン性液体	拡散定数の変化率 (%)	平衡電位のシフト幅 (mV)	変換効率 (%)	
					液系	ゲル系
実施例 C-3	BN	EMIm-TFSI	17	15	4.1	4.6

表 1 1

	ゲル化剤	イオン性液体	拡散定数の変化率 (%)	平衡電位のシフト幅 (mV)	変換効率 (%)	
					液系	ゲル系
比較例 C-2	PVdF-HFP	EMIm-TFSI	変化微小	変化微小	4.1	3.8
比較例 C-3	低分子系ゲル化剤	EMIm-TFSI	変化微小	変化微小	4.1	3.9

<液状電解質およびゲル状電解質のサイクリックボルタンメトリー測定>

表 1 0 および表 1 1 に記載の前記ゲル状電解質および液状電解質に対して、白金マイクロ電極（直径 10 μm ）を用いて、25℃、アルゴン雰囲気下の条件でサイクリックボルタンメトリーを行った（掃引速度 2 mV/s）。得られた限界電流値から下記式（1）に基づいて、 I^-/I_3^- の拡散定数（見掛けの拡散定数）を算出した。

$$I_{lim} = 4nFC D_{app} r \quad \dots \text{式 (1)}$$

ここで、 I_{lim} は限界電流、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 C はキャリア濃度、 D_{app} は前記拡散定数、 r は電極半径である。

また、サイクリックボルタモグラムにおいて電流ゼロに対応する電極電位として平衡電位（ E_{eq} ）を求めた。

なお、マイクロ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーによって拡散係数（ D_{app} ）及び平衡電位（ E_{eq} ）を測定することに関しては、例えば、川野竜司、

渡邊正義による報告 [ケムコム誌 (Chem. Commun.), (英国)、2003年、330～331頁] がある。

液状電解質を用いて測定された拡散定数を「液系の拡散定数」、ゲル状電解質を用いて測定された拡散定数を「ゲル系の拡散定数」というものとして、「拡散定数の変化率」を、 $(\text{「ゲル系の拡散定数」} - \text{「液系の拡散定数」} / \text{「液系の拡散定数」})$ として定義した。また、液状電解質を用いて測定された平衡電位を「液系の平衡電位」、ゲル状電解質を用いて測定された平衡電位を「ゲル系の平衡電位」というものとして、「平衡電位のシフト幅」を、 $(\text{「ゲル系の平衡電位の」} - \text{「液系の平衡電位の」})$ として定義した。

実施例C-3および比較例C-2, 3に係る各ゲル状電解質と、これに対応する液状電解質とについて、「拡散定数の変化率」および「平衡電位のシフト幅」を算出し、その結果を上記表10および表11にまとめた。なお、表11において、「拡散定数の変化率」の絶対値が5%未満である場合はあるいは、「平衡電位のシフト幅」が10mV未満である場合には、「変化微小」と記載した。

<液状電解質およびゲル状電解質を用いた試験セルの作製および評価>

表10および表11に記載の前記ゲル状電解質および液状電解質に対して、前記「試験セルの作製」と同様の手順により色素増感太陽電池を作製し、光電変換特性の評価を行った。

光電変換特性の測定条件は、エアマス (AM) 1.5、放射照度100mW/cm²の光照射条件とした。

実施例C-3および比較例C-2, 3に係る各ゲル状電解質と、これに対応する液状電解質とについて測定された光電変換効率 (変換効率) の結果は、上記表10および表11にまとめた。上記表10および表11において、液状電解質を用いて測定された光電変換効率を「変換効率/液系」の欄に示し、ゲル状電解質を用いて測定された拡散定数を「変換効率/ゲル系」の欄に示す。

表10および表11の結果から分かるように、実施例C-3のゲル状電解質においては、これに対応する液状電解質に対する「拡散定数の変化率」が正の比較的大きな値をとっている。このことから、実施例C-3のゲル状電解質中では、これに対応する液状電解質中に比べて電荷移動が速くなっており、この結果、変

換効率が向上しているものと考えられる。また、「平衡電位のシフト幅」も正の比較的大きな値をとっており、正電位側に偏っている（シフトしている）ことから、起電力のより大きい光電変換セルを作製することができるものと考えられる。

これに対して、比較例 C-2, 3 のゲル状電解質においては、「拡散定数の変化率」や「平衡電位のシフト幅」は変化が微小であるか、あるいはむしろ負の値をとっており、ゲル化による特性変化は横ばいか、あるいは悪くなっている。

また、変換効率を対比すると、実施例 C-3 のゲル状電解質においては、ゲル系の変換効率は液系の変換効率よりも高い数値を示している。これに対して、比較例のゲル状電解質においては、ゲル系の変換効率は液系の変換効率よりも低い数値を示している。

以上のことから、本発明の電解質組成物によれば、絶縁体粒子 (C) がイオン性液体 (A) に添加されることにより、もとのイオン性液体 (A) よりも特性の優れた電解質が得られるものと考えられる。

上述の説明および実施例から、以下の付記に示された発明が導出される。

(付記 6) イオン性液体と、前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分と、前記イオン性液体に不溶な一又は複数の成分とから構成され、前記可溶成分が酸化還元対を含有し、かつ前記不溶成分が絶縁体粒子を含有する電解質組成物であって、前記電解質組成物中の前記酸化還元対の拡散係数が、イオン性液体と前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分とから構成される組成物中の前記酸化還元対の拡散係数よりも大きいことを特徴とする電解質組成物。

(付記 7) イオン性液体と、前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分と、前記イオン性液体に不溶な一又は複数の成分とから構成され、前記可溶成分が酸化還元対を含有し、かつ前記不溶成分が絶縁体粒子を含有する電解質組成物であって、前記電解質組成物中の前記酸化還元対の平衡電位が、イオン性液体と前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分とから構成される組成物中の前記酸化還元対の平衡電位よりも正電位側にシフトしていることを特徴とする電解質組成物。

(付記 8) ゲル状となっていることを特徴とする付記 6 に記載の電解質組成物。

(付記 9) 前記不溶成分がナノ粒子またはナノチューブであることを特徴とする付記 6 に記載の電解質組成物。

(付記 10) 前記酸化還元対がハロゲン系レドックス対であることを特徴とする付記 6 に記載の電解質組成物。

産業上の利用の可能性

本発明の電解質組成物は、例えば色素増感太陽電池などの光電変換素子において用いられる電解質として好ましく用いることができる。その他、電氣的または電気化学的な作用を有する各種素子の電解質としても有用性が期待される。

請求の範囲

1. イオン性液体と導電性粒子とを主たる成分として含む電解質組成物。
2. ゲル状となっている請求項 1 に記載の電解質組成物。
3. 前記導電性粒子の含有量が、電解質組成物全量に対し、0.05 質量%以上 10 質量%以下である請求項 1 に記載の電解質組成物。
4. 前記導電性粒子の含有量が、イオン性液体に対し、0.05 質量%以上 10 質量%以下である請求項 1 に記載の電解質組成物。
5. 前記導電性粒子が、カーボンを主体とする物質からなる請求項 1 に記載の電解質組成物。
6. 前記カーบอนを主体とする物質が、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、およびカーボンブラックからなる群から選択されるいずれか一種または複数種の混合物である請求項 5 に記載の電解質組成物。
7. 前記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブのいずれかもしくはこれらの混合物である請求項 6 に記載の電解質組成物。
8. 電解質として請求項 1 に記載の電解質組成物を含む光電変換素子。
9. 色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを具備し、
前記作用極と対極との間に、請求項 1 に記載の電解質組成物からなる電解質層が設けられた光電変換素子。

10. 色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを具備し、

前記作用極と対極との間に、請求項1に記載の電解質組成物からなる電解質層が設けられた色素増感太陽電池。

11. イオン性液体と酸化物半導体粒子とを含む電解質組成物。

12. 導電性粒子をさらに含む請求項11に記載の電解質組成物。

13. ゲル状となっている請求項11に記載の電解質組成物。

14. 前記酸化物半導体粒子が、 TiO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 ITO 、 BaTiO_3 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 La_2O_3 、 SrTiO_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、および Al_2O_3 からなる群から選択される1種または2種以上の混合物である請求項11に記載の電解質組成物。

15. 前記 TiO_2 が、酸化チタンナノチューブおよび酸化チタンナノ粒子のいずれかもしくはこれらの混合物である請求項14に記載の電解質組成物。

16. 前記導電性粒子が、カーボンを主体とする物質からなる請求項12に記載の電解質組成物。

17. 前記カーボンを主体とする物質が、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、およびカーボンブラックからなる群から選択される1種または2種以上の混合物である請求項16に記載の電解質組成物。

18. 前記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブのいずれかもしくはこれらの混合物である請求項17に記載の電解質組成物。

19. 前記酸化物半導体粒子の配合量が電解質組成物全量に対し0.05質量%以上70質量%以下である請求項11に記載の電解質組成物。

20. 前記酸化物半導体粒子と導電性粒子との合計配合量が電解質組成物全量に対し0.05質量%以上70質量%以下である請求項12に記載の電解質組成物。

21. 前記酸化物半導体粒子の配合量がイオン性液体に対し0.05質量%以上70質量%以下である請求項11に記載の電解質組成物。

22. 前記酸化物半導体粒子と導電性粒子との合計配合量がイオン性液体に対し0.05質量%以上70質量%以下である請求項12に記載の電解質組成物。

23. 電解質として請求項11に記載の電解質組成物を含む光電変換素子。

24. 色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、請求項11に記載された電解質組成物からなる電解質層が設けられた光電変換素子。

25. 色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、請求項11に記載された電解質組成物からなる電解質層が設けられた色素増感太陽電池。

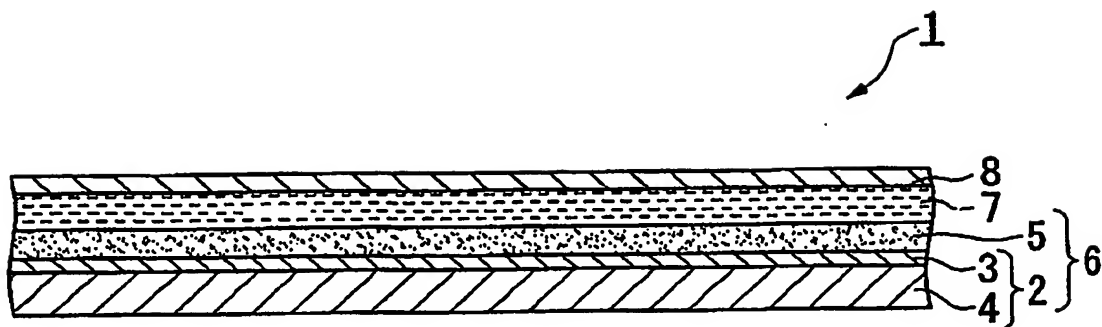
26. イオン性液体と、絶縁体粒子とを含む電解質組成物。

27. ゲル状となっている請求項26に記載の電解質組成物。

28. 前記絶縁体粒子が、ダイヤモンド、および窒化ホウ素からなる群から選択される1種または2種以上の混合物である請求項26に記載の電解質組成物。
29. 前記絶縁体粒子の配合量が電解質組成物全量に対し0.05質量%以上70質量%以下である請求項26に記載の電解質組成物。
30. 電解質として請求項26に記載の電解質組成物を含む光電変換素子。
31. 色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、請求項26に記載された電解質組成物からなる電解質層が設けられた光電変換素子。
32. 色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、請求項26に記載された電解質組成物からなる電解質層が設けられた色素増感太陽電池。

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01B1/06, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01B1/06, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-157914 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0022] to [0044], [0047] to [0050], [0051] to [0056] (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 October, 2004 (08.10.04)Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010245

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-10

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010245

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. The inventions of three independent claims, i.e. claim 1, claim 11, and claim 26, and their dependent claims are considered to be linked only by the technical feature of "an electrolyte composition mainly containing an ionic liquid and particles".

This technical feature, however, cannot be a special technical feature since it is publicly known as described in the documents 1-4 listed below.

Consequently, there is no special technical feature so linking the group of inventions of claims 1-32 as to form a single general inventive concept. Therefore, it appears that the group of inventions of claims 1-32 does not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of groups of invention recited in the claims of the international application so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined.

This international application includes three independent claims, but there is no a special technical feature common to any two of the independent claims other than the above-mentioned technical feature of "an electrolyte composition mainly containing an ionic liquid and particles".

This international application therefore is considered to contain at least the following three inventions even without examining dependent claims.

- A: Claim 1 and its dependent claims
- B: Claim 11 and its dependent claims
- C: Claim 26 and its dependent claims

[Document List]

1. JP 2003-157914 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 30 May, 2003 (30.05.03)
2. JP 2003-157719 A (Hitachi Maxell, Ltd.) 30 May, 2003 (30.05.03)
3. JP 11-306858 A (TDK Corp.) 5 November, 1999 (05.11.99)
4. JP 11-306859 A (TDK Corp.) 5 November, 1999 (05.11.99)

Rest Available Copy

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹. H01M 14/00, H01B 1/06, H01L 31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹. H01M 14/00, H01B 1/06, H01L 31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-157914 A, (富士写真フイルム株式会社), 2003. 05. 30 請求項1-4, 段落0022-0044, 0047-0050, 0051-0056 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

※ 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 10. 2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

別紙参照のこと

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲第1-10項

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、独立形式で記載されている請求の範囲第1項、第11項、第26項に記載されている3つの独立請求項及びその従属項の発明は、「イオン性液体と粒子とを主たる成分として含む電解質組成物」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、上述の技術的事項については、下記の文献1-4に記載されているように公知であるから、当該技術的事項は、特別な技術的事項とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲第1項-第32項に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲第1項-第32項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討する。

本出願の請求の範囲には、3の独立請求項が記載されているが、この何れの2者間においても、上述の「イオン性液体と粒子とを主たる成分として含む電解質組成物」という事項以外に連関する技術的特徴はない。

してみれば、他の従属請求項について詳細な検討をするまでもなく、

A：第1項及び従属項

B：第11項及び従属項

C：第26項及び従属項

の、少なくとも3つの発明が記載されているものと認められる。

[文献一覧]

1. JP 2003-157914 A, (富士写真フイルム株式会社), 2003. 05. 30
2. JP 2003-157719 A, (日立マクセル株式会社), 2003. 05. 30
3. JP 11-306858 A, (ティーディーケイ株式会社), 1999. 11. 05
4. JP 11-306859 A, (ティーディーケイ株式会社), 1999. 11. 05